

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 1 0 月 2 9 日
Date of Application:

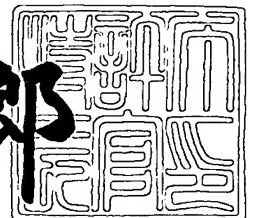
出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 3 1 3 5 9 7
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 2 - 3 1 3 5 9 7]

出 願 人 花 王 株 式 会 社
Applicant(s):

2 0 0 3 年 7 月 1 0 日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太 田 信 一 郎



【書類名】 特許願

【整理番号】 P04861410

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 A23D 9/00

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都墨田区文花 2 - 1 - 3 花王株式会社研究所内

 【氏名】 西出 勤

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都墨田区文花 2 - 1 - 3 花王株式会社研究所内

 【氏名】 中島 義信

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都墨田区文花 2 - 1 - 3 花王株式会社研究所内

 【氏名】 稲川 義則

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都墨田区文花 2 - 1 - 3 花王株式会社研究所内

 【氏名】 矢野 政志

【特許出願人】

 【識別番号】 000000918

 【氏名又は名称】 花王株式会社

【代理人】

 【識別番号】 110000084

 【氏名又は名称】 特許業務法人アルガ特許事務所

 【代表者】 有賀 三幸

【先の出願に基づく優先権主張】

 【出願番号】 特願2002-275805

 【出願日】 平成14年 9月20日

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 164232

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0201314

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 容器入り食用油脂

【特許請求の範囲】

【請求項1】 飽和溶解水分量が1500ppm以上の部分グリセリドを含有する油脂を充填する水分透過指数が $1.9 \text{ (g/day} \cdot \text{m}^2)$ 以下かつ、酸素透過指数が $0.03 \text{ (cm}^3/\text{day} \cdot \text{bottle)}$ 以下である食用油脂用容器。

【請求項2】 飽和溶解水分量が1500ppm以上の部分グリセリドを含有する油脂を、水分透過指数が $1.9 \text{ (g/day} \cdot \text{m}^2)$ 以下、かつ酸素透過指数が $0.03 \text{ (cm}^3/\text{day} \cdot \text{bottle)}$ 以下である容器に充填してなる容器入り食用油脂。

【請求項3】 飽和溶解水分量が1500ppm以上の部分グリセリドを含有する油脂が、構成脂肪酸中の不飽和脂肪酸含量が80～100重量%であるジグリセリドを15～100重量%含有する油脂である請求項2記載の容器入り食用油脂。

【請求項4】 更に、油脂100重量部に対して、抗酸化剤を0.001～5重量部含有する請求項2又は3記載の容器入り食用油脂。

【請求項5】 更に、油脂100重量部に対して、植物ステロール類を0.05～4.7重量部含有する請求項2～4いずれか1項記載の容器入り食用油脂。

【請求項6】 更に、油脂100重量部に対して、有機酸類を0.001～1重量部含有する請求項2～5いずれか1項記載の容器入り食用油脂。

【請求項7】 密栓し、40℃、相対湿度75%の条件下で3ヶ月間保存した後の水分量が、4000ppm以下である請求項2～6のいずれか1項記載の容器入り食用油脂。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、高湿地においても、濁りの発生が抑制され外観が良好で、長期間保

存しても、調理時の作業性に優れ、風味、食感が良好で、優れた健康機能を有する部分グリセリド含量の高い食用油脂に関する。

【0002】

【従来の技術】

モノグリセリドやジグリセリドといった部分グリセリドには、体脂肪の蓄積を低下させ肥満を防ぐ効果、血中中性脂肪の濃度を低下させる作用、血中コレステロール値を低下させる効果等が見出されている（特許文献1～5参照）。また、ジグリセリドを調理油用途に使用すると、油ちょう時の泡立ちが少ない、風味や食感が良好になる等の利点のあることが知られている（特許文献6～8参照）。このほか乳化物にも応用できることが示されている（特許文献9～11参照）。このような観点から、ジグリセリド含量の高い油脂組成物が、家庭用食用油として広く使用されるに至っている。

一方、保存安定性を高める為、部分グリセリド、特にジグリセリドに抗酸化剤、結晶抑制剤を添加する技術が開示されている（特許文献3参照）。このほか有機酸を添加することで、脱臭工程における不均一化反応を抑制する方法が示されている（特許文献12参照）。容器については、長期保存安定性を向上する為にバリアー樹脂技術（特許文献13参照）やバリアコーティング技術（特許文献14参照）が開示されている。

【0003】

【特許文献1】

国際公開WO99/48378号公報

【特許文献2】

特開平4-300826号公報

【特許文献3】

特開平10-176181号公報

【特許文献4】

特開平5-310567号公報

【特許文献5】

特開平4-300825号公報

【特許文献 6】

特開平 2-190146 号公報

【特許文献 7】

特開平 7-16051 号公報

【特許文献 8】

特開平 9-154494 号公報

【特許文献 9】

特公平 4-34367 号公報

【特許文献 10】

米国特許第 5879735 号明細書

【特許文献 11】

特開平 3-8431 号公報

【特許文献 12】

特開平 4-261497 号公報

【特許文献 13】

特開昭 51-112694 号公報

【特許文献 14】

特開 2000-255579 号公報

【0004】**【発明が解決しようとする課題】**

このように、部分グリセリド、特にジグリセリドには、優れた健康機能があることから、日本のみならず世界各国で使用したいという要望が高まってきている。

しかし、使用条件や保存状況、特に高湿地において、部分グリセリドはトリグリセリドに比べて、濁り易い傾向にあるため、外観が損なわれるケースがあった。また、吸湿した油脂を用いると、調理時の臭い立ちが強くなり、調理品の風味や食感が損なわれる場合があった。

従って本発明の目的は、高湿地においても、濁りの発生が抑制され外観が良好で、長期間保存しても、調理時の作業性に優れ、風味、食感が良好で、優れた健

康機能を有する部分グリセリド、特にジグリセリド含量の高い食用油脂を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、部分グリセリド含有油脂の濁りの発生原因について検討した。従来の油脂（トリグリセリド）より部分グリセリドの方が水酸基を1分子中に1～2個、多く有することから、この水酸基と水分との高親和性により、油脂が吸湿し易くなって濁りが生じるためと考えられる。このような濁りは、トリグリセリドより部分グリセリドの方が、極性が高いことに起因する特異な現象である。そして、特定のバリア性能を有する容器と組合せることにより、このような濁りの発生が著しく抑制され、かつ調理時の異臭の発生が顕著に防止でき、作業性が著しく向上することを見出し、本発明に至った。

【0006】

すなわち、本発明は、飽和溶解水分量が1500ppm以上の部分グリセリドを含有する油脂を充填する水分透過指数が $1.9 \text{ (g/day} \cdot \text{m}^2)$ 以下かつ、酸素透過指数が $0.03 \text{ (cm}^3/\text{day} \cdot \text{bottle)}$ 以下である食用油脂用容器を提供するものである。

また本発明は、飽和溶解水分量が1500ppm以上の部分グリセリドを含有する油脂を、水分透過指数が $1.9 \text{ (g/day} \cdot \text{m}^2)$ 以下かつ、酸素透過指数が $0.03 \text{ (cm}^3/\text{day} \cdot \text{bottle)}$ 以下である容器に充填してなる容器入り食用油脂を提供するものである。

【0007】

【発明の実施の形態】

本発明に用いられる油脂は、飽和溶解水分量が1500ppm以上の部分グリセリドである。本発明の部分グリセリドは、モノグリセリド及びジグリセリドを含有する油脂を指し、下記方法により測定した場合の飽和溶解水分量が、1500ppm以上、好ましくは2000～50000ppm、より好ましくは3000～30000ppm、更に好ましくは5000～20000ppm、特に7000～15000ppm、殊更8000～10000ppmである部分グリセリ

ドが挙げられる。

【0008】

前記のようにジグリセリド高含有油脂は、日本では使用されているが、特に高湿地では使用されていない。このような条件で急激に濁りが発生し、調理時の作業性に影響が及ぼされることは、従来全く知られていなかったことである。ここで、飽和溶解水分量とは、油脂50gと蒸留水30mLとを100mL三角フラスコに入れ、50℃で5時間攪拌した後、室温に放冷し、油脂中に溶解している水分をカールフィッシャー法（「日本油化学協会編、基準油脂分析試験法」中の「水分」2.1.3.4-1996）により測定した値のことである。

【0009】

本発明において、水分透過指数（単位： $\text{g}/\text{day} \cdot \text{m}^2$ ）とは、JIS Z 0208（防湿包装材料の透湿度試験方法（カップ法））を参考にして測定された、一定時間に単位面積の膜状物質を通過する水蒸気の量のことである。具体的には、温度40℃において防湿包装材料を境界面とし、一方の側の空気を相対湿度90%、他の側の空気を吸湿剤によって乾燥状態に保ったとき、24時間にこの境界面を通過する水蒸気の質量（g）を、その材料1 m^2 あたりに換算した値である。

【0010】

本発明の容器は、水分透過指数が1.9以下であることが必要であるが、好ましくは0~1.5、より好ましくは0.01~1.0、更に0.01~0.7、特に0.02~0.3、殊更0.05~0.2であるのが外観、作業性、保存性の点でよい。

【0011】

本発明の容器は、上記水分透過指数に加えて、更に酸素透過指数が0.03以下であることが好ましく、より好ましくは0~0.02、更に好ましくは0~0.01、更に0.0001~0.005、特に0.0002~0.003、殊更0.0005~0.0015であるのが外観、作業性、保存性の点でよい。

【0012】

本発明において、酸素透過指数とは、JIS法（K 7126 B法）により求

められた数値のことである（単位： $\text{cm}^3/\text{day} \cdot \text{bottle}$ ）。具体的には、MOC CON社製装置を用いて、試験片（容器）の一方に酸素を供給し、もう一方に等圧で窒素キャリアーガスを流し、透過した酸素を酸素検知器を用いて測定された値（20℃、相対湿度60%）のことである。

【0013】

本発明の容器入り食用油脂は、密栓し、40℃、相対湿度75%の条件下で3ヶ月間保存した後の水分量が、外観、作業性、風味、食感の点で、4000ppm以下であるのが好ましく、更に0～3000ppm、特に100～2000ppm、殊更200～1700ppmであるのが望ましい。

【0014】

本発明の容器は、上記バリア性能を有するよう内層／中間層／外層の材質を適宜選択し、必要に応じて接着剤で接着することにより得ることができる。内層および外層の材質としては、ポリプロピレン（PP）、ポリエチレン（PE）、ポリエチレンテレフタレート（PET）、これらの延伸物、密度変更物、これら素材と他素材とを組合わせた物を用いるのがバリア性、外観、作業性、保存性、使用感の点でよい。これらのうち、好ましくは、ポリプロピレン、延伸ポリプロピレン、ポリエチレン、延伸ポリエチレン、高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、延伸ポリエチレンテレフタレート、更に好ましくは、ポリプロピレン、延伸ポリプロピレン、高密度ポリエチレン、特に高密度ポリエチレンを用いるのがよい。

【0015】

また、上記バリア性能を有するよう上記記載の単層樹脂容器や多層樹脂容器の内外部に炭素膜や珪素膜をコーティングしたものでもよい。例えば、ポリエチレンテレフタレートに炭素膜や珪素膜をコーティングしたものが挙げられる。更に、上記バリア性能を有するようPET樹脂に、メタキシレン基含有ポリアミド樹脂等の各種ナイロン樹脂（例えばMXD-6 ナイロン樹脂（MXD-6 Ny））をドライブレンドして成形した単層プリホームを用いてもよい。

【0016】

本発明の容器の中間層としては、酸素透過バリア性の高いエチレンービニルア

ルコール共重合体 (EVOH) を用いるのがバリア性、外観、作業性、保存性、使用感の点で好ましい。例えば、エチレン含有量が 20～60 モル%、特に 25～50 モル%であるエチレン-酢酸ビニル共重合体を、ケン化度が 96 モル%以上、特に 99 モル%以上となるようにケン化して得られる共重合体ケン化物が使用される。このエチレン-ビニルアルコール共重合体ケン化物は、フィルムを十分形成できる分子量を有する必要がある。

【0017】

また、エチレン-ビニルアルコール共重合体以外の例としては、ナイロン 6、ナイロン 6, 6、ナイロン 6/6, 6 共重合体、メタキシリレンアジパミド、ナイロン 6, 10、ナイロン 11、ナイロン 12、ナイロン 13 等のポリアミド類が挙げられる。

【0018】

エチレン-ビニルアルコール共重合体を用いる場合のように、他層との接着性が十分に得られない場合は、接着剤を用いることが好ましい。接着剤としては、カルボン酸、カルボン酸アミド、カルボン酸エステル等に基づくカルボニル基を主鎖又は側鎖にもつ熱可塑性樹脂が挙げられる。具体的には、エチレン-アクリル酸共重合体、イオン架橋オレフィン共重合体、無水マレイン酸グラフトポリエチレン、無水マレイン酸グラフトポリプロピレン、アクリル酸グラフトポリオレフィン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、共重合体ポリエステル、共重合体ポリアミド等の 1 種又は 2 種以上の組合せが挙げられる。これらの接着剤樹脂は、同時押出し或いはサンドイッチラミネーション等による積層に有用である。また、予め形成された酸素透過バリア性フィルムと水分透過バリア性フィルムとの接着積層には、イソシアネート系或いはエポキシ系等の熱硬化性接着剤樹脂も使用される。

これらのうち特に、エチレン-ビニルアルコール共重合体を接着する三井化学社製のアドマーや三菱化学社製のモディックを使用するのが好ましい。

【0019】

本発明の容器は、上記バリア性を有していれば、それ自体公知の方法で製造することができる。例えば、多層押出成形体の製造には、各樹脂層に対応する押出

機で熔融混練した後、多層多重ダイスを用いて押出成形を行えばよい。多層射出成形体の製造には、樹脂の種類に応じた数の射出成形機を用いて、共射出法や逐次射出法により射出成形を行えばよい。

【0020】

本発明の油脂のより具体的な例としては、ジグリセリドを15～100重量%含有するが、好ましくは35～100重量%、更に60～100重量%、特に70～97重量%、殊更80～95重量%含有するのが生理効果、工業的生産性、外観の点で望ましい。

【0021】

ジグリセリドの構成脂肪酸の80～100重量%が不飽和脂肪酸であるのが好ましい。またその構成脂肪酸は90～100重量%、更に93～98重量%、特に94～98重量%が炭素数10～24、好ましくは16～22の不飽和脂肪酸であるのが、外観、生理効果の点でよい。

【0022】

特に、ジグリセリドを構成する脂肪酸のうち、オレイン酸の含有量は20～65重量%、好ましくは25～60重量%、特に30～50重量%、殊更30～45重量%であるのが外観、脂肪酸の摂取バランスの点で望ましい。更に生理効果の点から、オレインーオレインジグリセリド含有量は、45重量%未満、特に0～40重量%が好ましい。

【0023】

ジグリセリドを構成する脂肪酸のうちリノール酸の含有量は15～65重量%、好ましくは20～60重量%、特に30～55重量%、殊更35～50重量%であるのが外観、脂肪酸の摂取バランスの点で望ましい。更に、酸化安定性、生理効果の点から、リノール酸／オレイン酸の含有重量比が0.01～2.0、好ましくは0.1～1.8、特に0.3～1.7であることが望ましい。

【0024】

ジグリセリドを構成する脂肪酸のうちリノレン酸の含有量は15重量%未満、好ましくは0～13重量%、更に1～10重量%、特に2～9重量%であるのが外観、脂肪酸の摂取バランス、酸化安定性の点で望ましい。リノレン酸には、異

性体として α -リノレン酸と γ -リノレン酸が知られているが、 α -リノレン酸が好ましい。

【0025】

ジグリセリドを構成する脂肪酸のうち、飽和脂肪酸の含有量は20重量%以下であるのが好ましい。また当該飽和脂肪酸の含有量は、0～15重量%、更に0～10重量%、特に2～7重量%、殊更2～6重量%であるのが、外観、生理効果、工業的生産性の点でよい。飽和脂肪酸としては、炭素数14～24、特に16～22のものが好ましく、パルミチン酸、ステアリン酸が最も好ましい。

【0026】

ジグリセリドを構成する脂肪酸のうち、トランス酸の含有量は、0～10重量%、好ましくは0.1～5重量%であるのが生理効果、外観、工業的生産性の点で望ましい。残余の構成脂肪酸は炭素数14～24、特に16～22であるのが好ましい。

【0027】

また、生理効果、保存性、工業的生産性および風味の点からジグリセリド中の1,3-ジグリセリドの割合が50重量%以上、より好ましくは55～100重量%、更に60～90重量%、特に60～80重量%であるジグリセリドを用いるのが望ましい。

【0028】

本発明に使用される油脂は、トリグリセリドを0～85重量%含有するのが好ましく、より好ましくは0～65重量%、更に0～40重量%、特に2.9～30重量%、殊更4.9～20重量%含有するのが生理効果、工業的生産性、外観の点で望ましい。

【0029】

トリグリセリドの構成脂肪酸の80～100重量%、好ましくは90～100重量%、更に93～100重量%、特に93～98重量%、最も好ましくは94～98重量%が、炭素数10～24、好ましくは16～22の不飽和脂肪酸であるのが生理効果、工業的生産性の点でよい。

【0030】

本発明に使用される油脂において、モノグリセリドの含有量は、風味、外観、乳化、発煙防止、工業的生産性等の点で0～10重量%、好ましくは0～5重量%、より好ましくは0～1.5重量%、特に好ましくは0.1～1.3重量%、最も好ましくは0.1～1重量%であるのが望ましい。モノグリセリドの構成脂肪酸はジグリセリドと同じ構成脂肪酸であることが、工業的生産性の点で好ましい。

【0031】

また、本発明に使用される油脂中の遊離脂肪酸(塩)は、3.5重量%以下に低減されるのがよく、好ましくは0～2重量%、更に0～1重量%、特に0～0.5重量%、最も好ましくは0.05～0.2重量%とするのが風味、発煙防止、工業的生産性の点でよい。

【0032】

本発明に使用される油脂を構成する全脂肪酸中、炭素-炭素二重結合を4つ以上有する脂肪酸の含有量は、酸化安定性、作業性、生理効果、着色等の点で0～40重量%、好ましくは0～20重量%、更に0～10重量%、特に0～1重量%であるのがよく、実質的に含まないのが最も好ましい。

【0033】

本発明に使用される油脂の起源としては、植物性、動物性油脂のいずれでもよい。具体的な原料としては、菜種油、ひまわり油、とうもろこし油、大豆油、米油、紅花油、綿実油、牛脂等を挙げることができる。またこれらの油脂を分別、混合したもの、水素添加や、エステル交換反応などにより脂肪酸組成を調整したものも原料として利用できる。

【0034】

本発明に使用される油脂は、上述した油脂由来の脂肪酸とグリセリンとのエステル化反応、油脂とグリセリンとのエステル交換反応等により得ることができる。反応により生成した過剰のモノグリセリドは分子蒸留法又はクロマトグラフィー法により除去することができる。これらの反応はアルカリ触媒等を用いた化学反応でも行うことができるが、1,3-位選択的リパーゼ等を用いて酵素的に温和な条件で反応を行うのが風味等の点で優れており好ましい。

【0035】

本発明の油脂には、抗酸化剤を含有することが好ましい。有機酸類とあいまって、相乗効果を発揮し、調理時の作業性を著しく改善するだけでなく、濁りを顕著に改善する。

【0036】

抗酸化剤の含有量は、作業性、酸化安定性、着色等の点で油脂100重量部に対して、0.001～5重量部であるのが好ましく、更に0.004～0.4重量部、特に0.008～0.3重量部であるのが好ましい。

抗酸化剤としては、通常、食品用途のものが好ましい。例えば、ビタミンE、ブチルヒドロキシルエーテル (BHT)、ブチルヒドロキシアニソール (BHA)、ターシャルブチルヒドロキノン (TBHQ)、ビタミンC又はその誘導体、リン脂質、ローズマリー抽出物等の天然抗酸化剤が挙げられるが、ビタミンE、ビタミンC又はその誘導体が好ましく、これらの2種以上を併用するのが更に好ましい。

【0037】

ビタミンEとしては、 α 、 β 、 γ 、 δ -トコフェロール又はこれらの混合物を使用することができる。特に、酸化安定性の観点から、 δ -トコフェロールが好ましい。ビタミンEの市販品としては、イーミックスD、イーミックス80 (エーザイ (株) 製)、MDE-6000 ((株) 八代製)、Eオイル-400 (理研ビタミン (株) 製) 等が挙げられる。

本発明において、ビタミンEの含有量は、油脂100重量部に対して、トコフェロールとして0.01～0.4重量部が好ましく、0.02～0.3重量部が更に好ましく、0.05～0.2重量部が特に好ましい。

【0038】

ビタミンC又はその誘導体としては、ジグリセリド含有油脂に溶解するものが好ましく、高級脂肪酸エステル、例えばアシル基の炭素数が12～22のものがより好ましく、L-アスコルビン酸パルミテート、L-アスコルビン酸ステアレートが特に好ましく、L-アスコルビン酸パルミテートが最も好ましい。

本発明において、ビタミンC又はその誘導体の含有量は、油脂100重量部に

対して、アスコルビン酸として 0.004～0.1 重量部が好ましく、0.006～0.08 重量部がより好ましく、0.008～0.06 重量部が特に好ましい。

【0039】

本発明の油脂においては、更に植物ステロール類を含有するのが好ましい。植物ステロール類はコレステロール低下効果を有する成分であるが、有機酸類及び／又は抗酸化剤と併用することにより、ジグリセリド含有油脂の調理作業性、高湿度安定性、低温耐性を向上させる。本発明において、植物ステロール類の含有量は、油脂 100 重量部に対して、0.05～4.7 重量部、特に 0.3～4.7 重量部が好ましい。一般に市販されている蒸留して得られた脂肪酸を原料として製造した油脂中の植物ステロール類量は低下してしまう。このような場合には植物ステロール類を添加して、0.05～4.7 重量部の範囲にすればよい。

ここで植物ステロール類としては、例えば α -シトステロール、 β -シトステロール、スチグマステロール、カンペステロール、 α -シトスタノール、 β -シトスタノール、スチグマスタノール、カンペスタノール、シクロアルテノール等のフリー体、及びこれらの脂肪酸エステル、フェルラ酸エステル、桂皮酸エステル等のエステル体が挙げられる。

【0040】

また、本発明の油脂には、有機酸類、例えば、ヒドロキシカルボン酸、ジカルボン酸、トリカルボン酸、それらの塩及びその誘導体を含有するのが好ましい。これら有機酸類の含有量は、油脂 100 重量部に対して、0.001～1 重量部であるが、0.012～0.7 重量部、更に 0.015～0.5 重量部、特に 0.025～0.3 重量部であるのが高湿度安定性、外観、酸化安定性の点で好ましい。該有機酸類の炭素数は 2～8 であることが好ましく、より好ましくは 2～6、更に好ましくは 4～6 である。具体的にはクエン酸、コハク酸、マレイン酸、シュウ酸、アコニット酸、イタコン酸、シトラコン酸、酒石酸、フマル酸、リンゴ酸が好ましく、更に好ましくは、クエン酸、酒石酸、リンゴ酸である。

【0041】

上記の炭素数 2～8 のヒドロキシカルボン酸、ジカルボン酸又はトリカルボン

酸の誘導体としては、例えば、クエン酸モノグリセリド、クエン酸ジグリセリド、コハク酸モノグリセリド、コハク酸ジグリセリド等のグリセリド誘導体が挙げられる。具体的には、クエン酸（結晶）モノグリセリド（ADM社製）、精製クエン酸結晶モノグリセリド（扶桑化学工業（株）製）、ステップSS（花王（株）製）等が市販品として例示される。該有機酸の塩としては、これらのアルカリ金属、アルカリ土類金属塩が挙げられ、ナトリウム塩、カルシウム塩が好ましい。

【0042】

上記有機酸として、有機酸を含有するエキス、生薬を用いることもできる。エキス、生薬としては、レモン、ゆず、梅等の実から抽出して製造された粉末、濃縮物等の形態で市販されている製品を用いることができる。エキス、生薬を用いる場合は、そのエキス、生薬に含有される有機酸が上記範囲となるよう添加すればよい。

【0043】

炭素数2～8のヒドロキシカルボン酸、ジカルボン酸、トリカルボン酸又はその塩の含有量は、油脂100重量部に対して、0.001～0.01重量部、更に0.0012～0.007重量部、特に0.0015～0.0045重量部、殊更0.0025～0.0034重量部であるのが高湿度安定性、外観、酸化安定性、作業性、風味の点で望ましい。

【0044】

また、炭素数2～8のヒドロキシカルボン酸、ジカルボン酸又はトリカルボン酸の誘導体の含有量は、油脂100重量部に対して、0.01～1重量部であるのが好ましく、更に0.05～0.7重量部、特に0.1～0.5重量部、殊更0.15～0.3重量部であるのが高湿度安定性、外観、酸化安定性、作業性、風味、食感の点で望ましい。

【0045】

炭素数2～8のヒドロキシカルボン酸、ジカルボン酸、トリカルボン酸又はその塩と、その誘導体とを併用するのが、特に食感、外観、酸化安定性、風味、高湿度安定性、低温耐性の点で好ましい。

【0046】

本発明において、食用油脂中の有機酸類の含有量は、HPLC法、オルトニトロフェニルヒドラジンを用いた比色法等により測定することができる。例えば、クエン酸の比色法による測定は、次法に従って行われる。

60℃に加熱した油脂20gを100mLの分液ロートに入れ、60℃の温水5mLを加えて、2分間激しく振とうする。次いで、静置して分層させ、下層を試料溶液とする。この試料溶液2mL、ONPH溶液(*1)1mL及び、ETC溶液(*2)1mLを10mLメスフラスコに入れ、密栓して40℃で30分間加熱する。次いで、1.5mol/L水酸化ナトリウム溶液を1mL加え、60℃で15分間加熱する。室温に冷却後、540nmの吸光度を測定する。濃度既知のクエン酸水溶液を用いて作成した検量線から、次式によりクエン酸含量を求める。

【0047】

油脂中のクエン酸含有量＝検量線から求めたクエン酸量÷4

【0048】

*1 ONPH溶液：オルトニトロフェニルヒドラジン塩酸塩（ONPH）53.6mgを0.2mol/Lの塩酸10mLに溶解させた溶液。

*2 ETC溶液：1-エチル-3-(3-ジメチルアミノプロピル)-カルボジイミド塩酸塩（ETC）287.6mgを6%ピリジン水溶液10mLに溶解させた溶液。

【0049】

本発明の油脂には、更に結晶抑制剤を添加することが好ましい。本発明で使用する結晶抑制剤としては、ポリグリセリン縮合リシノレイン酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、プロピレングリコール脂肪酸エステル等のポリオール脂肪酸エステルが挙げられる。

またポリオール脂肪酸エステルは、HLB（Griffinの計算式、J. Soc. Cosmet. Chem., 1, 311（1949））が4以下、特に0.1～3のポリグリセリン脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステルが好ましい。

本発明において、結晶抑制剤は、油脂100重量部に対して0.02～2.5重量部、更に0.02～0.5重量部、特に0.05～0.2重量部含有するものが、低温での安定性改善の点で好ましい。

【0050】

本発明の油脂は、前記組成の油脂に、抗酸化剤、更に植物ステロール類、有機酸類、必要によりシリコン等を添加し、適宜加熱、攪拌することにより得ることができる。また、ローズマリー抽出物、ビタミンC誘導体、ビタミンE等の抗酸化剤は予めエタノール等の溶剤に溶解してから添加してもよい。

【0051】

かくして得られた容器入り食用油脂は、外観、作業性、風味、食感等の点で良好であるため、高湿地においても食用油脂として利用できる。また、特定の機能を発揮して健康増進を図る健康食品、機能性食品、特定保健用食品等にも応用することができる。具体的な製品としては、揚げ物、炒め物、焼き物等に用いる調理油の他、ドレッシングやマヨネーズ、シフォンケーキ等に用いることができる。特に、コロケ、天ぷら、とんかつ、空揚げ、魚フライ、春巻き等の惣菜、ポテトチップス、トルティーヤチップス、ファブリケートポテト等のスナック菓子、揚げせんべい等の揚げ菓子、フライドポテト、フライドチキン、ドーナツ、即席麺、やきそば、スパゲティ、チャーハン、出し巻き卵、ステーキ、ハンバーグ、焼き肉、野菜炒め、ムニエル、目玉焼き、お好み焼き、たこ焼き等を調理するのに適している。

【0052】

【実施例】

実施例1 容器のバリア性評価試験

次の容器a～fの水分透過指数及び、酸素透過指数を測定した。結果を表1に示す。

容器a：内層・外層；高密度ポリエチレン

中間層；エチレンービニルアルコール共重合体

容器b：内層・外層；ポリプロピレン

中間層；エチレンービニルアルコール共重合体

容器 c：ポリエチレンテレフタレート＋炭素膜

容器 d：ポリエチレンテレフタレート＋珪素膜

容器 e：ポリエチレンテレフタレートに M x D-6 N y 樹脂を 4 重量% ドライブ
レンドして成形した単層プリホーム

容器 f：ポリエチレンテレフタレート

【0053】

〔水分透過指数の測定法〕

J I S Z 0208 法（防湿包装材料の透湿度試験方法（カップ法））を基準とし、以下の如くして測定した。

吸湿剤（塩化カルシウム（無水））を試験ボトルに入れる（満重容量の 20 重量%）。試験ボトルの口にヒートシール性アルミフィルムを置く。アイロンを用いてボトル口部とアルミフィルムをしっかりと密封する。試験ボトルを $40 \pm 5^{\circ}\text{C}$ 、 $90 \pm 2\% \text{RH}$ の条件に保った恒温恒湿装置中に入れる。16 時間以上試験ボトルを恒温恒湿装置中に置いた後、取り出してデシケータ（シリカゲル入り）内に保存し、室温と平衡させ、天秤で質量を測定し、これを初期重量とする。試験ボトルを再び恒温恒湿装置中に入れ、24 時間間隔で試験ボトルを取り出して秤量する操作を繰返して、試験ボトルの質量増加を測定する。このとき 2 つの連続する秤量でそれぞれ単位時間当たりの質量増加を求め、それが 5 % 以内で一定になるまで試験を続ける。

得られた 24 時間当たりの試験ボトル重量増加量をボトルの表面積 (m^2) で除して、水分透過指数を求めた。

【0054】

〔酸素透過指数〕

J I S K 7126 B 法に従って求めた。

【0055】

【表 1】

	容器	水分透過指数 g/day・m ²	酸素透過指数 cm ³ /day・bottle
本発明	a	0. 22	0. 002
	b	0. 50	0. 002
	c	0. 95	0. 003
	d	1. 24	0. 004
	e	1. 62	0. 015
比較	f	2. 00	0. 035

【0056】

実施例 2 油脂の製造

次の油脂を製造した。

油脂 A

大豆油脂肪酸をウインタリングにより飽和脂肪酸を低減させたもの 455 重量部と菜種油脂肪酸 195 重量部とグリセリン 107 重量部とを、リポザイム IM (ノボノルディスクバイオインダストリー社製) を使用して 0.07 hPa で 40℃、5 時間エステル化を行った。次いで酵素を濾別し、235℃で分子蒸留し、更に脱色、水洗した。次いでこの油脂 150 重量部に 10% クエン酸水溶液 7.5 重量部を加え、60℃で 20 分間攪拌した後、110℃、0.27 kPa で脱水した。これを 235℃で 2 時間脱臭して、油脂 A を調製した。

油脂 B

菜種油脂肪酸 650 重量部とグリセリン 107 重量部とを、油脂 A と同様にエステル化、後処理を行い、油脂 B を調製した。

油脂 C

大豆脂肪酸 650 重量部とグリセリン 107 重量部とを、油脂 A と同様にエステル化、後処理を行い、油脂 C を調製した。

【0057】

ジグリセリドの構成脂肪酸分析

カラムクロマトグラフ (和光純薬工業社製、ワコーゲル C-200 とヘキサンでトリグリセリド画分を落とした後、ヘキサン/ジエチルエーテル=70/30

にてジグリセリド画分を得た)により、油脂中のジグリセリド画分を集めた。次いで、「日本油化学協会編、基準油脂分析試験法」中の「脂肪酸メチルエステル化法」2.4.1.2-1996、「脂肪酸組成」2.4.2.2-1996の方法に従い、ガスクロマトグラフィーにより分析した。得られたチャートのリテンションタイム及びピークエリア比よりジグリセリド中の脂肪酸組成を求めた。分析結果を表2に示す。

【0058】

【表2】

	油脂		
	A	B	C
TG* (重量%)	13.2	11.6	12.3
DG	85.9	87.2	86.4
1, 3-DG	59.3	60.2	57.9
MG	0.8	1.1	1.2
FFA	0.1	0.1	0.1
植物ステロール類 (重量%)	0.3	0.3	0.2
クエン酸 (ppm)	5	5	5
構成脂肪酸 (重量%)			
C16:0	3.1	5.2	10.7
C18:0	1.3	2.1	4.7
C18:1	38.0	60.9	24.7
C18:2	47.9	20.3	51.6
C18:3	8.3	10.0	6.7

*1: トリメチルシリル化後、ガスクロマトグラフィーにて測定

【0059】

食用油脂1~4

油脂A、油脂B、油脂Cを各100重量部に対し、ビタミンE、ビタミンC誘導体、有機酸類、植物ステロール類を加えて食用油脂1~3を製造した。配合表を表3に示す。コーン油(日清製油)を食用油脂4とした。なお、食用油脂1及び4の飽和溶解水分量を求めたところ、8900ppm(食用油脂1)、1000ppm(食用油脂4)であった。

【0060】

【表 3】

重量部	食用油脂			
	本発明			比較
	1	2	3	4
油脂 A	100	—	—	—
油脂 B	—	100	—	—
油脂 C	—	—	100	—
コーン油	—	—	—	100
植物ステロール類 ^{*1}	—	—	4.0	—
クエン酸 ^{*2}	0.002	0.002	—	—
コハク酸ステアリン酸グリセリン ^{*3}	0.25	—	—	—
ビタミン E ^{*4}	0.2	0.2	0.15	—
ビタミン C 誘導体 ^{*5}	0.025	0.025	0.05	—
ポリグリセリン脂肪酸エステル ^{*6}	0.075	—	—	—

*1: タマ生化学製「フィトステロール S」

*2: ADM 製「クエン酸」

*3: 花王製「ステップ S S」

*4: 理研ビタミン製「E オイル-400」

*5: ロッシュ製「ビタミン C パルミテート」

*6: 阪本薬品工業製「THL-3」

【0061】

実施例 3 高湿度保存試験

実施例 1 の容器 (a、b、f) に、実施例 2 で製造した食用油脂 (1~4) を充填、密栓し、容器入り食用油脂 (I~V) を作製した。これらを 40℃、相対湿度 75% で、3 ヶ月間保存し、食用油脂中の水分、過酸化値 (POV) を測定した。また、保存後の油脂をガラス製サンプル瓶に入れて密栓し、室温に放冷後、肉眼で外観を評価した。

その結果、表 4 に示すように、本発明品は、いずれも吸湿が抑制されて、外観が良好であった。

【0062】

【表 4】

	容器	食用油脂	水分 ppm* ¹		POV* ²		外観	
			初期値	3ヶ月後	初期値	3ヶ月後		
本 発 明 比 較	I	a	1	203	1043	tr* ³	0.9	清澄
	II	a	2	203	1357	tr	0.8	清澄
	III	b	3	203	1951	tr	0.8	清澄
	IV	f	1	203	4410	tr	2.0	濁り有
	V	f	4	400	905	tr	3.8	清澄

*1:基準油脂分析試験法 2. 1. 3. 4-1996 (日本油化学協会編)
により測定

*2:基準油脂分析試験法 2. 5. 2. 1-1996 (日本油化学協会編)
により測定

*3:trace

【0063】

実施例 4 フライ調理試験

実施例 3 の条件で保存 (3ヶ月) した容器入り食用油脂 (I~IV) を使用して、下記方法によりフライ調理 (天ぷら) を行った。

油量: 600 g (中華鍋)

油温: 180℃、ガスコンロ (中火) 加熱

<天ぷら>

揚げ種: エビ (ブラックタイガー) 8尾

レンコン (スライス) 8枚

カボチャ (スライス) 8枚

ピーマン (1個を 1/2 切) 8個

ナス (1個を 1/2 切) 8個

衣: 小麦粉 100 g

卵 50 g

水 150 g

【0064】

フライ調理終了時の食用油脂の臭い立ち、及びフライ調理品の風味、食感をパネル 10 名が下記評価基準で評価した。結果を表 5 に示す。

(フライ調理終了時の食用油脂の臭い)

A；不快な異臭や劣化臭がなく、非常に優れている。

B；不快な異臭や劣化臭が殆どなく、優れている。

C；不快な異臭や劣化臭がややある。

D；不快な異臭や劣化臭がある。

(フライ調理品の風味、食感)

A；酸味、渋味等の不快味や油っぽさが全くなく、非常に優れている。

B；酸味、渋味等の不快味や油っぽさが殆どなく、優れている。

C；酸味、渋味等の不快味や油っぽさがややある。

D；酸味、渋味等の不快味や油っぽさがあり、風味が悪い。

【0065】

本発明の容器入り食用油脂を使用して得られたフライ調理品は、風味、食感等いずれも良好であった。またフライ調理後の食用油脂の臭いについても同様に良好であった。

【0066】

【表5】

	本発明			比較
	I	II	III	IV
調理終了時の臭い	A	A	B	D
調理品風味、食感	A	A	A	C

【0067】

【発明の効果】

本発明によれば、体脂肪の蓄積を低下させ肥満を防ぐ効果を有する部分グリセリド含有油脂と、特定のバリア性能を有する容器とを組合せることにより、部分グリセリド特有の濁りを顕著に改善するだけでなく、調理時の異臭の発生が顕著に防止でき、作業性を著しく向上することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高湿地においても、濁りの発生が抑制され外観が良好で、長期間保存しても、調理時の作業性に優れ、風味、食感が良好で、優れた健康機能を有する部分グリセリド含量の高い食用油脂を提供する。

【解決手段】 飽和溶解水分量が 1 5 0 0 p p m 以上の部分グリセリドを含有する油脂を、水分透過指数が 1 . 9 (g / d a y ・ m²) 以下かつ、酸素透過指数が 0 . 0 3 (c m³ / d a y ・ b o t t l e) 以下である容器に充填してなる容器入り食用油脂。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2002-313597
受付番号	50201627062
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成14年11月 1日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成14年10月29日
【特許出願人】	
【識別番号】	000000918
【住所又は居所】	東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号
【氏名又は名称】	花王株式会社
【代理人】	申請人
【識別番号】	110000084
【住所又は居所】	東京都中央区日本橋人形町1丁目3番6号 共同ビル
【氏名又は名称】	特許業務法人アルガ特許事務所

次頁無

特願 2002-313597

出願人履歴情報

識別番号

[000000918]

1. 変更年月日

1990年 8月24日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

氏 名

花王株式会社

2. 変更年月日

2003年 4月18日

[変更理由]

名称変更

住所変更

住 所

東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

氏 名

花王株式会社